

# HOLE TRANSPORTING COMPOUND AND ORGANIC THIN FILM LIGHT-EMITTING ELEMENT

Publication number: JP2002203685

Publication date: 2002-07-19

Inventor: ITO YUICHI

Applicant: TOPPAN PRINTING CO LTD

Classification:

- international: *H01L51/50; C07C211/61; H05B33/14; H05B33/22; H01L51/50; C07C211/00; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22; C07C211/61; H05B33/14*

- european:

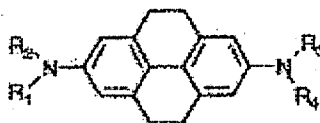
Application number: JP20000399866 20001228

Priority number(s): JP20000399866 20001228

Report a data error here

## Abstract of JP2002203685

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat resistant hole transporting compound and a heat resistant organic thin film light-emitting element. SOLUTION: A heat resistant hole transporting compound that has a tetrahydropyrene structure as expressed in the structure of the formula [1] is used for the organic thin film light-emitting element.



[1]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-203685

(P2002-203685A)

(43)公開日 平成14年7月19日(2002.7.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7
C 0 7 C 211/61		C 0 7 C 211/61	4 H 0 0 6
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願2000-399866(P2000-399866)	(71)出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22)出願日	平成12年12月28日(2000.12.28)	(72)発明者	伊藤 祐一 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		Fターム(参考)	3K007 AB14 CA01 CB03 DA02 DA06 EB00 4H006 AA01 AB92 BU46

(54)【発明の名称】 正孔輸送性化合物および有機薄膜発光素子

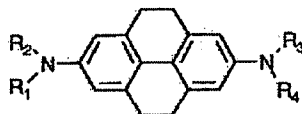
(57)【要約】

【課題】耐熱性正孔輸送性化合物および耐熱性有機薄膜発光素子を提供する。

【解決手段】一般式〔1〕の構造で示すテトラヒドロピ

レン構造を有する耐熱性正孔輸送性化合物を有機薄膜発光素子に用いる。

【化1】

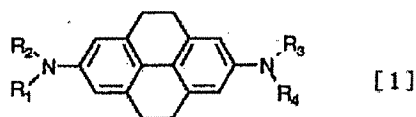


〔1〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式〔1〕で示される構造を有することを特徴とする正孔輸送性化合物。

【化1】

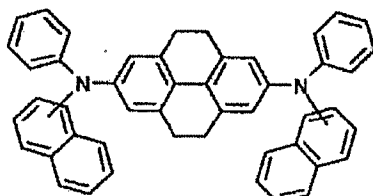


(ここで、置換基 $R_1 \sim R_2$  はフェニル基、トリル等、ナフチル基、ピフェニル基、9,9-ジメチルフルオレン-2-イル基、4,5,9,10-テトラヒドロピレン残基を含むアリール基等のアリール基から独立に選ばれる。または $R_1$  と $R_2$ 、 $R_3$  と $R_4$  の一方または両方は連結可能で、カルバゾリル基、イミノベンジリル基を1つ以上含み、連結していない $R_n$  基( $n$ は1と2、または3と4)はフェニル基、トリル等、ナフチル基、ピフェニル基、9,9-ジメチルフルオレン-2-イル基、4,5,9,10-テトラヒドロピレン残基を含むアリール基等のアリール基から独立に選ばれる。)

【請求項2】前記正孔輸送性化合物の分子量が500～1500であることを特徴とする請求項1記載の正孔輸送性化合物。

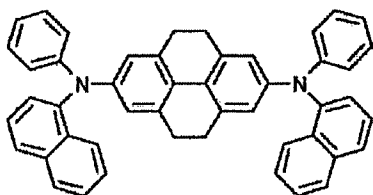
【請求項3】正孔輸送性化合物が下記化学式(2)に示される構造を有することを特徴とする請求項1乃至2記載の正孔輸送性化合物。

【化2】



【請求項4】正孔輸送性化合物が下記化学式(3)に示される構造を有することを特徴とする請求項1乃至2記載の正孔輸送性化合物。

【化3】



【請求項5】一対の電極間に一層以上の有機半導体薄膜層を介在して構成される有機薄膜発光素子において、一般式〔1〕で示される構造の化合物を少なくともキャリア輸送機能または発光機能を有する層に用いたことを特徴とする有機薄膜発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性正孔輸送性化合物に関するもので、有機半導体薄膜の積層膜からなるダイオード特性を有する有機薄膜発光素子や電子写真感光体等に利用できる。

【0002】

【従来の技術】有機薄膜発光素子は、イーストマン・コダック社のC. W. Tang等により記された特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号第913頁(1987年)、およびジャーナル・オブ・アプライドフィジックス第65巻第9号第3610頁(1989年)、アプライド・フィジックス・レター第69巻第15号第2160頁(1996年)、アプライド・フィジックス・レター第70巻第2号第152頁(1997年)、アプライド・フィジックス・レター第70巻第13号第1665頁(1997年)や、大阪大学の城田等により記されたアプライド・フィジックス・レター第65巻第7号第807頁(1994年)等で述べられている。

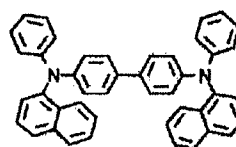
【0003】有機薄膜発光素子の構成例を図1で示す。まず、ガラスや樹脂フィルム等の透明絶縁性の基板(1)上に、蒸着、イオンプレーティング又はスパッタリング法等でインジウムとスズの複合酸化物(以下ITOという)の透明導電性被膜の陽極(2)が形成される。次にその上にイオン化エネルギーの小さい順に2～3層程度積層した有機半導体薄膜層からなる有機正孔注入輸送層(3)が形成される。

【0004】例えば、まず酸化に対して高安定な銅フタロシアニン(以下CuPcと略す、イオン化エネルギー5.2eV)を第1正孔注入輸送層(8)として真空蒸着により10nmの厚さで形成する。

【0005】その上に、素子の短絡の原因となるピンホールを防ぐためにアモルファス性が高く、可視光の透過率が高い化学式4で示されるN, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(以下NPDと略す。ガラス転移温度96℃、イオン化エネルギー5.4eV)や化学式5で示されるm-MTDATA(ガラス転移温度75℃、イオン化エネルギー5.2eV)を第2正孔注入輸送層(9)として真空蒸着により40～100nm程度の厚さで形成する。

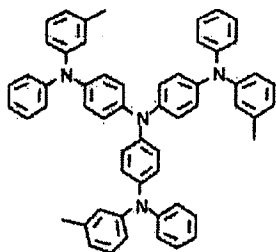
【0006】

【化4】



【0007】

【化5】



【0008】次に有機正孔注入輸送層(3)上に有機発光層(4)としてトリス(8-キノリノラート)アルミニウム(以下Alqと略す。イオン化エネルギー5.8 eV)等の有機蛍光体や特開平11-3782号公報、特開平11-323323号公報、特開平11-329732号公報、特開2000-178548号公報で述べられているアントラセン系、ベンゾアントラセン系発光材料等を40~100 nm程度の厚さで蒸着法、昇華転写法等で成膜する。

【0009】発光層中にペリレン系、クマリン系、ピラン系、ジメチルキナクリドン等の蛍光量子収率の高い蛍光色素をゲスト材料とし、1~10重量%程度ドーピングすることにより、発光輝度を高めたり、発光色を変えることもできる。ドーピングは共蒸着、または発光層ホスト材料とゲスト材料の積層膜を加熱することによりホスト材料中にゲスト材料を熱拡散させることも可能である。

【0010】有機発光層(4)上に電子輸送能力の優れたAlqやビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラート)ペリリウム錯体等の材料からなる電子輸送層(5)を形成し駆動電圧を低減したり、正孔ブロック性の優れた2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントリン等の材料を発光層界面に積層して多層の電子輸送層(5)とすることもできる。

【0011】次に陰極(7)としてAlやAl:Li合金、希土類合金等の低仕事関数合金を共蒸着法により200~1000 nm程度蒸着する。

【0012】陰極にAlを用いる場合は、より電子注入効率を上げるために0.5 nm程度のフッ化リチウムや酸化リチウム等のアルカリ金属含有電子注入層(6)を有機発光層(4)または電子輸送層(5)と陰極(7)間に形成することも行われる。

【0013】以上のように作られた素子は、透明電極側を陽極として3 V程度以上の直流低電圧を印加することにより発光層に正孔と電子が注入され、その再結合により発光する。

【0014】以上のように形成した発光素子では、12 V程度の直流電圧印加で10000 cd/m<sup>2</sup>以上の輝度を得られる。

【0015】有機薄膜発光素子に用いる有機材料は耐熱性が要求されている。駆動による発熱や、夏の自動車の

ダッシュボード上でも有機層が軟化し混合することが無いようアモルファス材料では100℃以上のガラス転移温度を有することが求められる。

【0016】しかし、通常有機薄膜発光素子に用いられるm-MTDATAやNPDはガラス転移温度が100℃以下であるため、陰極蒸着や封止等の素子作製中の基板温度上昇や素子の駆動中の発熱や高温になる場所での使用により、素子が劣化しやすい問題があった。

【0017】具体的には有機層が混合し素子の電流電圧特性が高電圧化したり、膜の結晶化が促進され電氣的短絡やリークが発生し易くなる問題があった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題点を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、100℃以上の高いガラス転移温度を持つ耐熱正孔輸送性化合物の提供とそれらを用いた耐熱性の高い有機薄膜発光素子を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明において、前記課題を解決するために耐熱正孔輸送性化合物として、一般式[1]で示した構造を有するテトラヒドロピレン環を有する正孔輸送性化合物を用いることである。

【0020】本発明における一般式[1]で示す正孔輸送性化合物は図1に示す有機薄膜発光素子の正孔注入輸送層(3)、第1正孔注入輸送層(8)、第2正孔注入輸送層(9)、有機発光層(4)、電子輸送層(5)等の、有機薄膜発光素子中の対向する電極間の半導体特性を有する有機層の少なくとも一層に用いることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】従来用いられてきた正孔輸送材料では窒素原子間は、化学式4の化合物のようにビフェニレン基が用いられる場合が多かったが、本発明に用いる一般式[1]で示される化合物では、テトラヒドロピレン環を用い、その2本の非共役のエチレン鎖がビフェニレン基の回転の自由度を適度に抑制するため、ビフェニレン基の場合よりも分子の剛直性を高め、30~40℃程度ガラス転移温度を高めることができる。

【0022】また、一般式[1]で示される正孔輸送性化合物の分子量は、500~1500であることが好ましい。500以下の場合には蒸発源の輻射熱やプロセスの影響で基板温度が100℃以上になった場合、真空蒸着時に基板に付着しにくかったり再蒸発する問題があり、分子量が1500以上の場合には蒸発温度が高くなり化合物の分解や炭化の問題が生じるからである。

【0023】ビフェニレン基のテトラヒドロピレン化に加えて、化学式2で示す化合物のように剛直性が高く耐熱性が高いナフタレン環等のアリール基を導入することにより、さらに高いガラス転移温度を得ることができる。具体的には、化合物(化学式3)は約136℃(D

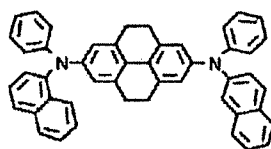
SCで20℃/minの昇温速度で測定、転移領域128℃～141℃)の高いガラス転移温度を有し、平滑で透明なアモルファス蒸着膜が得られる。

【0024】また、化学式3の膜のイオン化エネルギーは5.4eVであり、正孔注入輸送性に優れる。

【0025】化合物(化学式2)の2つのナフチル基は、 $\alpha$ または $\beta$ 位で置換することができるが、 $\alpha$ 位と $\beta$ 位の両方で置換した化合物(化学式6)で示す化合物はより対称性が低く、化学式3よりもさらに結晶化し難くできる。

【0026】

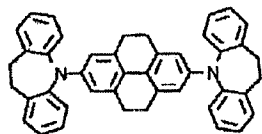
【化6】



【0027】その他の一般式[1]で示される分子量500～1500の化合物の具体例としては、化学式7～化学式18で示す化合物が上げられる。

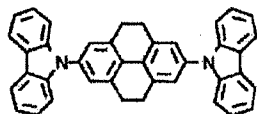
【0028】

【化7】



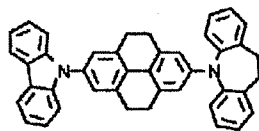
【0029】

【化8】

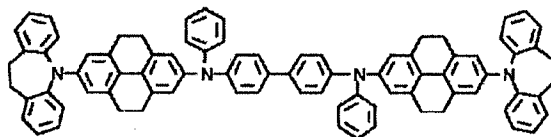


【0030】

【化9】

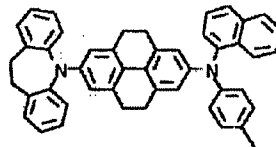


【0031】



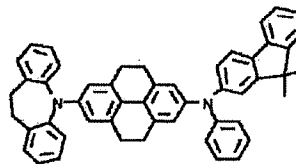
【0037】

【化10】



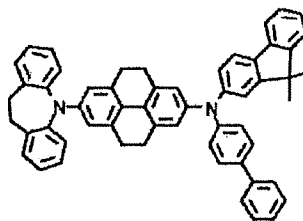
【0032】

【化11】



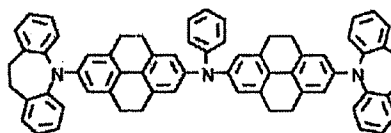
【0033】

【化12】



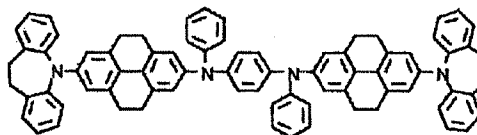
【0034】

【化13】



【0035】

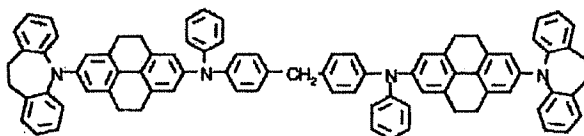
【化14】



【0036】

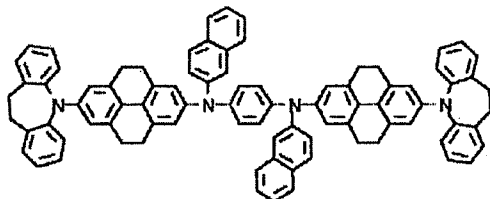
【化15】

【化16】



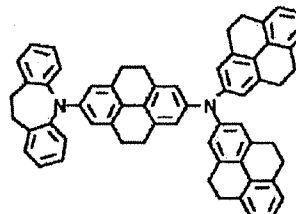
【0038】

【化17】



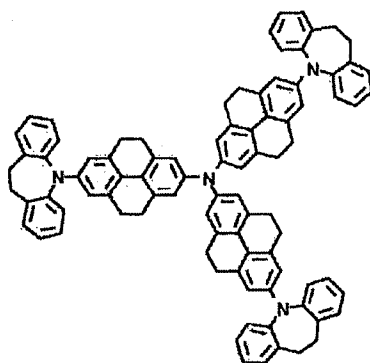
【0039】

【化18】



【0040】

【化19】



【0041】化学式3の化合物の合成法は、まず、ピレンのBirch還元により4,5,9,10-テトラヒドロピレンを得る。次に、4,5,9,10-テトラヒドロピレンを臭素と反応させて2,7-ジブromo-4,5,9,10-テトラヒドロピレンを得る。次に2,7-ジブromo-4,5,9,10-テトラヒドロピレンをPd触媒/ターシャリーブチルホスフィン存在下、N-フェニル-1-ナフチルアミンと反応させて、化学式3で示す化合物N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(1-ナフチル)-4,5,9,10-テトラヒドロピレン-2,7-ジアミンを得る。

【0042】化学式6の化合物の合成法は、4,5,9,10-テトラヒドロピレンを過酸化窒素でモノニトロ化し2-ニトロ-4,5,9,10-テトラヒドロピレンを得た後、Sandmeyer反応でニトロ基をブromo化し、さらにヨウ素とヨウ素酸により7位をヨウ素化し2-ブromo-7-ヨード-4,5,9,10-テトラヒドロピレンを得る。

【0043】次にUllman反応によりN-フェニル-1-ナフチルアミンとヨード基を反応させて2-ブromo-N-フェニル-N-(1-ナフチル)-4,5,9,10-テトラヒドロピレン-7-アミンを得る。さらにPd触媒/ターシャリーブチルホスフィン存在下、残ったブromo基とN-フェニル-2-ナフチルアミンと反応させて、化学式6で示す化合物N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(2-ナフチル)-4,5,

9,10-テトラヒドロピレン-2,7-ジアミンを得ることができる。

【0044】化学式7、8の化合物の合成は、化学式3の合成法中のN-フェニル-1-ナフチルアミンに代えてそれぞれイミノジベンジル、カルバゾールを用いて同様に行う。

【0045】化学式9の化合物は、化学式6の合成法中のN-フェニル-1-ナフチルアミンに代えてイミノジベンジルを用いて2-ブromo-7-イミノジベンジル-4,5,9,10-テトラヒドロピレンを得た後、カルバゾールをPd触媒/ターシャリーブチルホスフィン存在下反応させて得られる。

【0046】化学式10～化学式12の化合物は、化学式8の化合物の合成法中カルバゾールに代えてそれぞれ、p-トリル-1-ナフチルアミン、N-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-アニリン、N-(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)-1,1'-ビフェニル-4-アミンを反応させることにより得られる。

【0047】化学式13～化学式17の化合物は、2倍モル以上の2-ブromo-7-イミノジベンジル-4,5,9,10-テトラヒドロピレンとそれぞれアニリン、ジフェニル-p-フェニレンジアミン、ジフェニルベンジジン、ビス(4,4'-アニリノ)ジフェニルメタン、N,N'-(2-ナフ

チル) -p- フェニレンジアミンをPd触媒/ターシャリーブチルホスフィン存在下反応させて得られる。

【0048】化学式18の化合物は、2-アミノ-4,5,9,10-テトラヒドロピレンと2-ブロモ-4,5,9,10-テトラヒドロピレンとを当量比でPd触媒/ターシャリーブチルホスフィン存在下反応させビス(4,5,9,10-テトラヒドロピレン-2-イル)アミンを得る。これを、2-ブロモ-7-イミノジベンジル-4,5,9,10-テトラヒドロピレンとPd触媒/ターシャリーブチルホスフィン存在下反応させて得られる。

【0049】化学式19の化合物は、2-アミノ-4,5,9,10-テトラヒドロピレンを2倍モル以上の2-ブロモ-4,5,9,10-テトラヒドロピレンとPd触媒/ターシャリーブチルホスフィン存在下反応させトリス(4,5,9,10-テトラヒドロピレン-2-イル)アミンを得る。さらにこれをヨウ化カリウムでヨウ素化しトリス[7-ヨード-(4,5,9,10-テトラヒドロピレン-2-イル)]アミンを得る。これに3倍モル以上のイミノジベンジルをUllman反応またはPd触媒/ターシャリーブチルホスフィン存在下反応させて得られる。

【0050】化学式6～化学式19の正孔輸送性化合物は、テトラピレン構造を1つ以上含み100℃以上の高いガラス転移温度を有する。

【0051】以下、本発明における一般式[1]の化合物を用いた有機薄膜発光素子を作製する場合の方法を説明する。

【0052】本発明における一般式[1]で示す正孔輸送性化合物は図1に示す有機薄膜発光素子の正孔注入輸送層(3)、第1正孔注入輸送層(8)、第2正孔注入輸送層(9)、有機発光層(4)、電子輸送層(5)等の、有機薄膜発光素子中の対向する電極間の半導体特性を有する有機層の少なくとも一層に用いることができる。

【0053】有機薄膜発光素子は基板上に通常、陽極(2)、正孔注入輸送層(3)、有機発光層(4)、電子輸送層(5)、陰極(7)の順に形成された後、封止膜またはガラス板等の封止板や金属缶で封止され作られる。また、別の場合には、基板上に陰極、電子輸送層、有機発光層、正孔注入輸送層、陽極の順に形成され封止することも可能である。

【0054】基板としてはプラスチック基板やガラス基板の他、シリコン基板等を用いることができるが、基板が不透明な場合は、光を取り出すためには少なくとも1方の対極または素子の端面が透明である必要がある。

【0055】陽極(2)は通常ITOやインジウム亜鉛複合酸化物、酸化錫等の透明電極が用いられるが、他の場合には金やプラチナ、パラジウム、ニッケル等の仕事関数が高い金属の10nm程度以下の膜厚の半透明膜や、カーボン膜、ポリチオフェン、ポリアニリン等の導電性高分子膜が単独または透明電極上に積層して用い

れる。

【0056】正孔注入輸送層(3)は本発明の一般式[1]の化合物を、単独で、または他の有機半導体材料と積層して用いる。成膜方法は真空蒸着法、または有機溶媒に溶かしてスピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、インクジェット法等、材料に応じて各種の製膜方法を適用し、陽極(2)上に厚さ数nm～1μm程度の厚さに薄膜化し、正孔注入輸送層(3)とすることができ。一般式[1]の化合物より小さいイオン化エネルギーを持つ銅フタロシアニン等を第1正孔注入輸送層とする場合、一般式[1]の化合物を第2正孔注入輸送層とする。

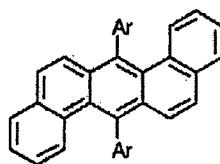
【0057】一般式[1]の化合物はSe、Te等のカルコゲン系半導体や酸化インジウム、酸化インジウムスズ複合酸化物等の遷移金属酸化物半導体材料中に分散または混合して正孔注入輸送層(3)とすることもできる。

【0058】また、本発明の一般式[1]の化合物の膜中に塩化第2鉄や、トリス(4-ブロモフェニル)アンモニウムヘキサクロルアンチモネート等のルイス酸からなるアクセプターを添加し膜の電気抵抗を小さくし1μm以上の厚膜で正孔注入輸送層(3)を形成し素子の短絡を防止することも可能である。

【0059】有機発光層(4)は、Alq等の既知の各種有機発光材料や、化学式20～22で示す化合物等を用いることができる。ここで、Ar基はナフチル基、ビフェニル基、9,9-ジメチルフルオレン-2-イル基、オキサジアゾール基、トリアゾール基を含む基等から選ばれるアリール基である。

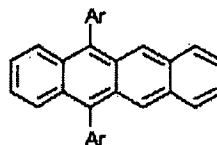
【0060】

【化20】



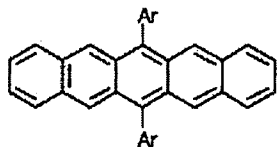
【0061】

【化21】



【0062】

【化22】



【0063】また、本発明の一般式〔1〕の化合物をホストとしてアントラセン誘導体、ベンゾアントラセン誘導体、ルブレン、トリス（２－フェニルピリジン）イリジウム錯体等の有機蛍光体、リン光体を５０重量％以下ドーピングすることにより、有機発光層（４）としても用いることができる。

【0064】電子輸送層（５）材料の例としては、電子輸送能力の優れた２，５－ビス（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾールや浜田らの合成したオキサジアゾール誘導体（日本化学会誌、１５４０頁、１９９１年）、特開平７－９０２６０号公報で述べられているトリアゾール化合物等がある。その他、ゲスト発光体をドーピングし有機発光層（４）を形成した場合には、Ａｌｑやビス（１０－ヒドロキシベンゾ〔ｈ〕キノリノラート）ベリリウム錯体等のホスト発光材料のみを用いることも可能である。また、電子輸送層（５）の有機材料中にＬｉやＣｓ等のアルカリ金属またはそれらのアルコキシドをドーピングしより低抵抗化し用いることも可能である。

【0065】電子輸送層（５）は単層、または正孔ブロック性の優れた２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン等の材料を発光層界面に積層して多層とすることもできる。

【0066】電子輸送層は真空蒸着法等の薄膜形成法で１０～１０００ｎｍの厚さで成膜される。

【0067】陰極（５）は、有機発光層（４）または電子輸送層（５）上に形成する。陰極は、有機発光層（４）または電子注入輸送層（６）と接する面に低仕事関数の材料を用いると電子注入効率が高まり低電圧発光が可能となる。陰極を構成する材料はＭｇ、Ａｌ等の金属単体が用いることも可能である。より低電圧で発光させ発光効率を上げるためにはＬｉ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｌａ、Ｃｓ、Ｅｒ、Ｅｕ等の仕事関数３．７ｅＶ以下の低仕事関数金属を１種以上を含む低仕事関数合金で陰極を形成するか、１ｎｍ厚程度以下のアルカリ金属またはＬｉＦ、Ｌｉ<sub>2</sub>Ｏ、Ｃｓ<sub>2</sub>Ｏ等のアルカリ金属を含む化合物を含むアルカリ金属含有層（６）を有機発光層（４）または電子輸送層（５）上に形成してからＡｌやＡｇ、Ｃｕ等の電気抵抗が低く難腐食性の金属で陰極（５）を形成する。

【0068】陰極の形成方法は、材料に応じて、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、反応性蒸着法、イオンプレATING法を用いたり、合金ターゲットを用いてスパッタリング法により陰極を成膜することができる。

【0069】単純マトリックス駆動ディスプレイを形成する場合に陰極をストライプ状に形成する必要がある場合には、スリット状に穴の開いたマスクを基板に密着させて蒸着するか、陰極形成部全面に蒸着した後、レーザーアブレーション法またはイオンビームエッチング法、リアクティブエッチング法等で陰極金属のパターンニングを行うか、または、表面エネルギーの小さいトリフルオメチル基を３個以上有する炭素数６以上のフッ素置換アルキル化合物またはアルキレート化合物をライン上に塗布すれば、その部分にのみＭｇ等の金属が付着せず、陰極の金属ライン間を分離することができる。

【0070】絶縁封止膜（１０）は、有機層や電極の酸化を防ぐため陰極（５）形成後直ちに形成する。絶縁封止膜材料の例としては、ＳｉＯ<sub>2</sub>、ＳｉＯ、ＧｅＯ、ＭｇＯ、Ａｌ<sub>2</sub>Ｏ<sub>3</sub>、Ｂ<sub>2</sub>Ｏ<sub>3</sub>、ＴｉＯ<sub>2</sub>、ＺｎＯ、ＳｎＯ等の酸化物（多少化学量論比からずれていることもある）、ＭｇＦ<sub>2</sub>、ＬｉＦ、ＡｌＦ<sub>3</sub>等の沸化物、またはアモルファスなシリコン窒化膜、シリコン窒化酸化膜、アルミシリコン窒化酸化膜、ダイヤモンドライクカーボン膜等のガスおよび水蒸気バリアー性、電気絶縁性の高い材料があげられるが、上記例に限定されるものではない。これらを単体または複合化、または多層化して蒸着法、反応性蒸着法、ＣＶＤ法、スパッタリング法、イオンプレATING法等により成膜する。

【0071】ピンホール防止膜（１１）としては、Ａｌ、Ｉｎ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｍｇ等の金属膜を蒸着、スパッタ法等で数１００ｎｍ以上の厚さで絶縁封止膜（１０）上に形成し、絶縁封止膜（１０）の微細な欠陥部からの水分、酸素の浸透を防止する。

【0072】さらに、より完全に湿気の浸入を防ぐために、低吸湿性の感光性接着剤層（１２）またはオレフィン系感熱接着剤層で、カバーガラス（１３）等の封止板の周囲または全面を真空中または窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガス中で基板（１）と接着し密封する。ガラス板以外にも、金属缶、プラスチック板等を用いることもできる。接着剤層からの水分の浸透を防ぐためには、接着剤中に酸化バリウムやゼオライト等の乾燥剤を混合しておいても良いし、ピンホール防止膜（１１）上やカバーガラス等の封止板の内面にシリカゲルやゼオライト、酸化バリウムやカルシウム等の乾燥剤、アルカリ金属やアルカリ土類金属、希土類などからなるGetter材の層を形成しておいても良い。

【0073】以上のように構成した有機薄膜発光素子は、正孔注入輸送層（３）側を正として直流電圧を印加することにより発光するが、交流電圧を印加した場合にも正孔注入輸送層（３）側の電極が正に電圧印加されている間は発光する。

【0074】本発明による有機薄膜発光素子を基板上に２次元に配列することにより文字や画像を表示可能な薄型ディスプレイとすることができる。

【0075】赤、青、緑の3色の発光素子を2次元に配列するか、白色発光素子とカラーフィルターを用いてカラーディスプレイ化も可能である。

【0076】

【実施例】＜実施例1＞ 化合物（化学式3）の合成  
トルエン100mlに酢酸パラジウム0.184 g、トリ-  
t-ブチルホスフィン0.7 ml、ナトリウム-t-ブトキ  
シド3.36 gを80℃で攪拌溶解後、N-フェニル-1-ナフ  
チルアミン14.45 gを加え30分間攪拌後、2,7-ジプロ  
モ-4,5,9,10-テトラヒドロピレン4.0 gを加え、10  
0℃で18時間攪拌反応させた。

【0077】反応後、THFで抽出し酢酸エチルで洗浄  
した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し  
た。さらにTHF／ヘキサンで再結晶することにより  
（化学式3）で示すN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（1-ナフ  
チル）-4,5,9,10-テトラヒドロピレン-2,7-ジアミン  
が3.9 g（収率55.4%）得られた。純度99.5%（HPLC）。  
融点286～296℃（ホットプレート法）。

【0078】図2に化学式3の日本分光製フーリエ変換  
赤外分光光度計FT/IR-5MPでKBr法により測定した  
赤外線吸収スペクトルを示す。

【0079】＜実施例2＞透明絶縁性の基板（1）とし  
て、厚さ1.1mmの青板ガラス板上にスパッタリング  
法で成膜した170nmのITOをエッチングしパター  
ニングした後、使用前に水洗し、イソプロピルアルコール  
蒸気で乾燥、アルゴンプラズマ洗浄し陽極（2）とし  
た。

【0080】次に、第1正孔注入輸送層（8）としてCuPcを10nm、第2正孔注入輸送層（9）として、  
化学式3で表す化合物を40nmそれぞれ順に真空蒸着  
する。

【0081】次に、有機発光層（4）としてAlqを50nm蒸着し、その上面にアルカリ金属含有電子注入層（6）としてLiFを0.5nm蒸着し、陰極（7）としてAlを200nm蒸着する。

【0082】次に絶縁封止膜（10）として酸化ゲルマニウムをArプラズマアシスト蒸着で1μm成膜し、さらにピンホール防止膜（11）としてAlを200nm蒸着した。

【0083】最後に乾燥窒素下でプラズマ洗浄したカバーガラス（13）をエボキシ系感光性接着剤（12）で貼り付ける。

【0084】この素子は陽極と陰極を直流電源につないで電圧印加すると3V以上の電圧で緑色発光し最高輝度で10000cd/m<sup>2</sup>以上得られ、100℃に加熱した後も素子は破壊せず同様に発光する。

【0085】＜比較例＞第1正孔注入輸送層（8）までは実施例2と同様に作製した後、第2正孔注入輸送層（9）としてNPDを40nm、真空蒸着する。

【0086】次に、有機発光層（4）としてAlqを5

0nm蒸着し、その上面に電子注入層（5）としてLiFを0.5nm蒸着し、陰極（7）としてAlを200nm蒸着する。

【0087】この素子は3V以上の直流電圧で緑色発光が観察されたが、100℃に加熱すると、輝度-電圧特性が高電圧シフトし、実施例2と同電圧を印加した場合に半分以下の輝度に劣化した。

【0088】＜実施例3＞第1正孔注入輸送層（8）までは実施例2と同様に作製した後、第2正孔注入輸送層（9）として、化学式7で表す化合物を25nm蒸着する。

【0089】次に有機発光層（4）として、化学式8で表す化合物中にトリス（2-フェニルピリジン）イリジウムを5重量%の割合でドーピングした膜を共蒸着法で35nm積層する。

【0090】次に正孔ブロック性の電子輸送層（5）として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリンを10nm蒸着する。さらに電子輸送層（5）としてAlqを25nm蒸着により積層する。

【0091】次にアルカリ金属含有層（6）としてLiFを0.5nm蒸着し、陰極（7）としてAlを200nm蒸着する。

【0092】次に絶縁封止膜（10）としてGeOをイオンプレーティングで1μm成膜し、さらにピンホール防止膜（11）としてAlを200nm蒸着した。

【0093】最後に乾燥窒素下でプラズマ洗浄したカバーガラス（13）をエボキシ系感光性接着剤（12）で貼り付ける。

【0094】この素子は陽極と陰極を直流電源につないで電圧印加すると3V以上の電圧で緑色発光し最高輝度で10000cd/m<sup>2</sup>以上得られ、100℃に加熱した後も素子は破壊せず同様に発光する。

【0095】

【発明の効果】以上により、本発明の一般式〔1〕に示す正孔輸送性化合物は、100℃以上の高いガラス転移温度を持つため、これをキャリア輸送機能または発光機能を有する層に用いることにより有機薄膜発光素子の耐熱性、信頼性を高める効果がある。

【0096】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜発光素子の断面の構造の一例を示す説明図である。

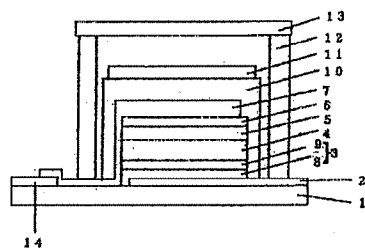
【図2】本発明の一実施例による化学式3の赤外線吸収スペクトル図である。

【符号の説明】

- 1…基板
- 2…陽極
- 3…正孔注入輸送層
- 4…有機発光層

- |             |               |
|-------------|---------------|
| 5…電子輸送層     | 10…絶縁封止膜      |
| 6…アルカリ金属含有層 | 11…ピンホール防止膜   |
| 7…陰極        | 12…感光接性着剤層    |
| 8…第1正孔注入輸送層 | 13…カバーガラス     |
| 9…第2正孔注入輸送層 | 14…陰極取り出し口ITO |

【図1】



【図2】

